

No. 2

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. August 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/064373 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 211/54, 211/61, H05B 33/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04758

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 03 328.5 28. Januar 2002 (28.01.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SYNTEC GESELLSCHAFT FÜR CHEMIE UND TECHNOLOGIE DER INFORMATIONSAUFZEICHNUNG MBH [DE/DE]; ChemiePark Bitterfeld-Wolfen, Areal A, Emil-Fischer-Str. 3, 06766 Wolfen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RICHTER, Andreas, M. [DE/DE]; Im Mühlengrund 25, 06188 Plösnitz (DE). LISCHIEWSKI, Volker [DE/DE]; Sella-Hasse-Str. 13, 06766 Wolfen (DE).

(74) Anwalt: WALTER, Wolf-Jürgen; c/o Felke & Walter, Normannenstr. 1-2 (DE).

Veröffentlicht:

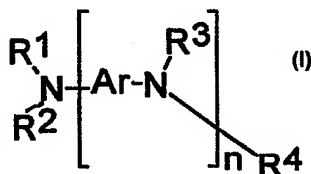
- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRIARYLAMINE DERIVATIVES AND THE USE THEREOF IN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICES

(54) Bezeichnung: TRIARYLAMIN-DERIVATE UND VERWENDUNG IN ORGANISCHEN ELEKTROLUMINESZENTEN UND ELEKTROFOTOGRAFISCHEN VORRICHTUNGEN

WO 03/064373 A1



(57) Abstract: The invention relates to new triarylamine derivatives containing special space-filling wing groups and to the use thereof as a hole transport material in electrographic and electroluminescent devices. In the triarylamine derivatives, n=1-10, R¹ - R⁴ represent optionally substituted phenyl, biphenyl, methylphenyl, naphthyl, phenanthrenyl, anthracenyl, fluorenyl, triaryl methyl aryl, or triarylsilyl aryl; Ar represents a biphenylene or a substituted fluorenylene bridge, or Ar represents a substituted biphenylene, triphenylene, or tetraphenylene bridge if n=1.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Triarylamine-Derivate, die mit speziellen raumfüllenden Flügelgruppen ausgestattet sind, und deren Einsatz als Lochtransportmaterial in elektrofotografischen und elektrolumineszierenden Vorrichtungen. Bei den Triarylamine-Derivaten ist n=1-10, R¹ - R⁴ sind Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Triarylmethyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl, die substituiert sein können; Ar ist eine Biphenylen- oder eine substituierte Fluorenylenbrücke, oder Ar ist eine substituierte Biphenylen-, Triphenylen oder Tetraphenylenbrücke, wenn n=1 ist.

Triarylamin-Derivate und Verwendung in organischen elektrolumineszenten und elektrofotografischen Vorrichtungen

Die Erfindung betrifft neue Triarylamin-Derivate, die mit speziellen raumfüllenden Flügelgruppen ausgestattet sind, und deren Einsatz als Lochtransportmaterial in elektrofotografischen und elektrolumineszierenden Vorrichtungen.

Elektrofotografische und elektrolumineszierende Vorrichtungen und der Einsatz von Triarylamin-Derivaten, darunter Triarylamin-Di- und Tetrameren, sind seit langem bekannt.

Gegenwärtig wird als bevorzugtes Leuchtmaterial Tris(-8-hydroxychinolino)-aluminium eingesetzt, dessen Elektrolumineszenz bereits seit 1965 bekannt ist. Dieser Metall-Chelat-Komplex, gegebenenfalls dotiert mit Cumarin luminesziert grün, wobei als Metall auch Beryllium oder Gallium eingesetzt werden kann.

Obwohl zur Erzeugung des Lumineszenz-Effektes anfänglich eine relativ hohe Ansteuerspannung von mehr als 10 Volt erforderlich war, konnte durch die Anordnung einer zusätzlichen Lochtransportschicht zwischen Anode und Leuchtschicht eine Reduzierung der erforderlichen Spannung auf unter 10 Volt erreicht werden.

Als Lochtransportmaterialien werden neben Phthalocyaninen oder Biphenylyl-Oxadiazol-Derivaten bevorzugt N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(m-tolyl)-benzidin (TPD) sowie N,N'-Diphenyl-N,N'-di-naphth-1-yl-benzidin (α -NPD) eingesetzt.

Auf Grund ihrer guten Ladungstransporteigenschaften ist der Einsatz von Triarylamin-Derivaten, insbesondere auch von den entsprechenden Dimeren, in elektrofotografischen und elektrolumineszenten Anwendungen bereits seit längerer Zeit bekannt. Speziell

N,N'-Bis(-4'-(N,N-diphenylamino-biphenyl))-N,N'-diphenyl-benzidin (EP0650955A1) und N,N'-Bis(-4'-(N-phenyl-N-naphth-1-yl-amino-biphenyl))-N,N'-diphenyl-benzidin (JP2000260572) werden allein oder im Doppelschichtverband mit TPD oder α -NPD eingesetzt.

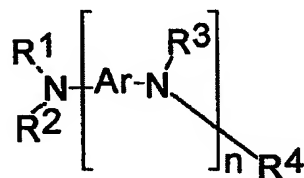
Insgesamt entsprechen die Lebensdauer und der Wirkungsgrad bzw. sein zeitlicher Verlauf bei den bekannten elektrolumineszenten Vorrichtungen derzeit nicht den Anforderungen der Praxis und sind verbesserungsbedürftig. Unbefriedigend sind ebenso die Filmbildungseigenschaften der eingesetzten Ladungstransportmaterialien sowie deren morphologische Stabilität innerhalb einer Bindemittelschicht. Insbesondere die Neigung einer die genannten Ladungstransportmaterialien enthaltenden Schicht im Verlaufe der Betriebsdauer einer elektrolumineszenten Vorrichtung oder Anordnung innerhalb der Schicht Kristalli-

sationszentren auszubilden, hängt in großem Maße von der Glasübergangstemperatur der eingesetzten Materialien ab. Je höher die Glasübergangstemperatur ist, desto geringer ist im allgemeinen die Rekristallisationsneigung bei einer gegebenen Temperatur, wobei die Kristallisationsgeschwindigkeit unterhalb der Glasübergangstemperatur extrem gering ist. Verbindungen mit hoher Glasübergangstemperatur lassen daher eine hohe zulässige Arbeitstemperatur der damit hergestellten Anordnungen erwarten.

Eine hohe Glasübergangstemperatur wird in starkem Maße durch die Existenz raumfüllender, sterisch anspruchsvoller Gruppen begünstigt.

Aufgabe der Erfindung ist es, neue Verbindungen bereitzustellen, die sich als Ladungstransportmaterialien eignen mit Glasübergangstemperaturen im Bereich von 100°C, bevorzugt 150°C, bis 250°C und damit den Arbeitsbereich der mit diesen Verbindungen hergestellten elektrolumineszenten Anordnungen auf Temperaturbereiche von 100°C bis ca. 200°C auszudehnen.

Erfindungsgemäß entsprechen die neuen Triarylamin-Derivate der allgemeinen Formel 1



1

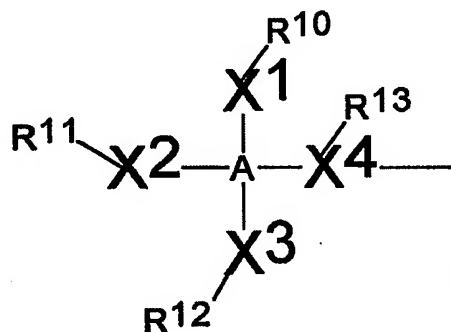
worin n eine ganze Zahl von 1 – 10 ist;

R¹, R², R³ und R⁴, die gleich oder verschieden sind, sind

Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Triaryl-methyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl,

wobei wenigstens einer der Reste R¹ bis R⁴ Triarylmethyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl der Formel

4

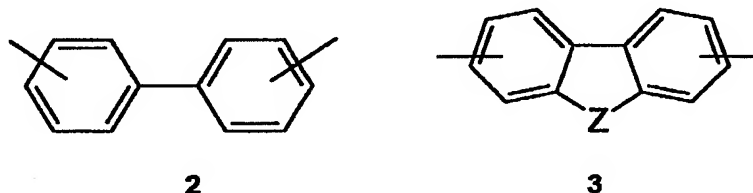


A = C, Si

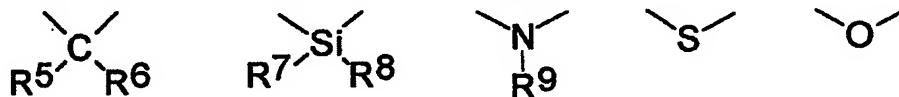
4

ist, worin die aromatischen oder heteroaromatischen Einheiten X^1 bis X^4 , die gleich oder verschieden sind, Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Pyrenyl, Pyridyl oder Chinolyl sind, und worin R^{10} , R^{11} , R^{12} und R^{13} , die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H, C_1 bis C_6 -Alkyl, Cycloalkyl, C_2 bis C_4 -Alkenyl, C_1 bis C_4 -Alkoxy, C_1 bis C_4 -Dialkylamino, Diarylamino, Halogen, Hydroxy, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl haben, und worin R^1 bis R^4 in der Bedeutung Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl durch einen oder mehrere Substituenten C_1 bis C_3 -Alkyl, C_1 bis C_2 -Alkoxy oder Halogen substituiert sein können;

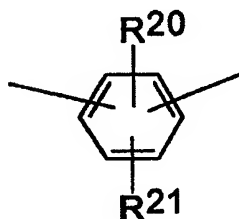
Ar ist eine Struktur der Formel 2 oder 3

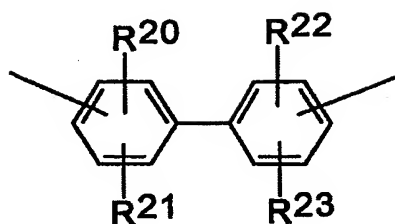


wobei bei $n > 1$ die Struktur Ar gleich oder verschieden sein kann und worin Z in Formel 3 aus folgenden Strukturen ausgewählt ist

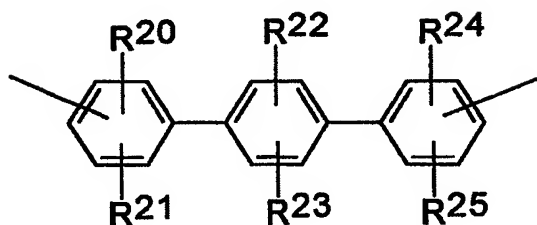


worin R^5 bis R^9 , die gleich oder verschieden sind, H oder C_1 bis C_{15} -Alkyl sind, oder R_5 und R_6 oder R_7 und R_8 bilden zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen alicyclischen oder heterocyclischen Ring und bilden somit zusammen mit dem Fünfring, an den sie gebunden sind, ein Spiro-Ringsystem, wobei O, N oder S die heterocyclischen Elemente sein können; oder Ar ist eine Struktur der Formel 29, 30, 31 oder 32

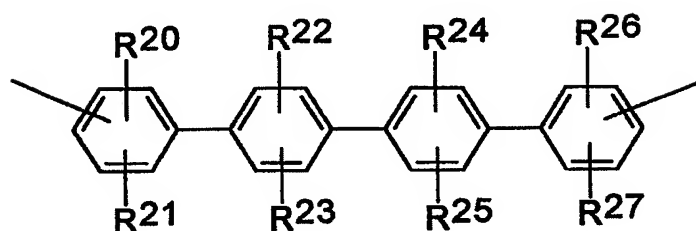




30



31



32

und worin R^{20} bis R^{27} , die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H, Phenyl, C_1 bis C_5 -Alkyl oder C_1 bis C_3 -Alkoxy haben und die Strukturen 29, 30, 31 oder 32 mit den jeweils benachbarten Stickstoffatomen in beliebiger freier Substitutionsposition verbunden sind, mit der Maßgabe, dass wenn $n = 1$ oder 2 und Ar Biphenylen oder eine der Gruppen gemäß Formeln 29 bis 32 ist, wenigstens einer der Reste R^1 bis R^4 ein Triarysilyl-arylrest oder eine substituierte Triarylmethyl-aryl-Einheit gemäß obiger Formel 4 ist, wobei R^{10} bis R^{12} die oben genannte Bedeutung haben.

Bevorzugte Triarylamin-Derivate sind solche der Formel 1, worin n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere ist n gleich 1 oder 2.

Bevorzugte Reste R^1 bis R^4 in Formel 1 haben die Bedeutung Phenyl, Biphenylyl, Methylphenyl, Naphthyl, Fluorenyl, Triarylmethyl-aryl oder Triarysilyl-aryl.

Bevorzugte Reste R^5 bis R^9 , die gleich oder verschieden sein können, haben die Bedeutung Methyl oder Phenyl.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung bilden die Reste R^5 und R^6 zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Spiroalkan-Ring.

Bevorzugte Reste R^{20} bis R^{27} , die gleich oder verschieden sein können, sind Wasserstoff, Methyl oder Phenyl.

Für den Fall, dass unter den Strukturen Ar mindestens eine Einheit gemäß Formel 3 enthalten ist, stellt bevorzugt mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ eine eine Triarylsilyl-aryl- oder substituierte Triarylmethyl-aryl-Einheit gemäß Formel 4 dar.

Für den Fall, dass die Strukturen Ar ausschließlich aus Einheiten gemäß Formel 2 bestehen, stellt bevorzugt mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ eine Triarylsilyl-aryl-Einheit gemäß Formel 4, oder eine Triarylmethyl-aryl-Einheit gemäß Formel 4, mit der Maßgabe, dass in diesem Falle mindestens einer der Reste R¹⁰ bis R¹³ ungleich H sind,

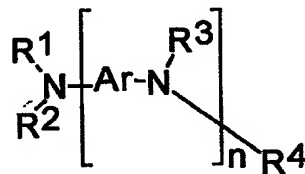
oder eine Triarylmethyl-aryl-Einheit gemäß Formel 4, mit der Maßgabe, dass in diesem Falle mindestens einer der Reste X¹ bis X⁴ ein Heteroaromat ist, dar.

Die Reste R¹⁰ bis R¹³ sind vorzugsweise H, Phenyl, C₁ bis C₃-Alkyl, C₁ bis C₃-Alkoxy oder Halogen.

Besonders bevorzugt sind Methyl oder Phenyl.

Halogen ist vorzugsweise F oder Cl.

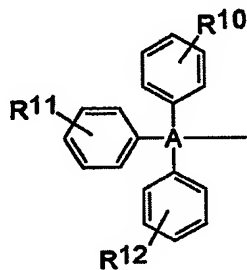
Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Triarylamin-Derivate der allgemeinen Formel



1

worin

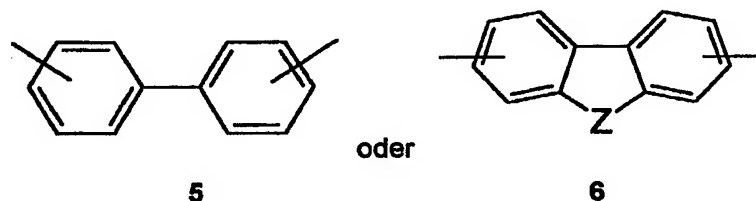
n eine ganze Zahl von 1 – 10 ist; R¹, R², R³ und R⁴, die gleich oder verschieden sind, sind Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Triphenylmethyl oder Triphenylsilyl, wobei wenigstens einer der Reste R¹ bis R⁴ Triphenylmethyl oder Triphenylsilyl der Formel 4 ist



A = C, Si

4

worin R^{10} , R^{11} und R^{12} , die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H, C_1 bis C_6 -Alkyl, Cycloalkyl, C_2 bis C_4 -Alkenyl, C_1 bis C_4 -Alkoxy oder Halogen haben, und worin R^1 bis R^4 durch einen oder mehrere Substituenten substituiert sein können; Ar ist



worin Z aus folgenden Strukturen ausgewählt ist



worin R^5 bis R^9 , die gleich oder verschieden sind, H oder C_1 bis C_5 -Alkyl sind, mit der Maßgabe, dass wenn $n = 1$ und Ar Biphenyl der Formel 5 ist, wenigstens einer der Reste R^1 bis R^4 ein Triphenylsilylrest gemäß obiger Formel 4 ist, wobei R^{10} bis R^{12} die oben genannte Bedeutung haben. Die o.g. bevorzugten Bedeutungen von Ar und R^1 bis R^{27} gelten auch für diese Ausführungsform.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine organische elektrolumineszente Vorrichtung mit wenigstens einer Lochtransportschicht und einer lumineszenten Schicht, wobei wenigstens eine Lochtransportschicht ein Triarylaminderivat gemäß Formel 1 enthält.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass die organische elektrolumineszente Vorrichtung eine lumineszente Schicht aufweist, die ein Triarylaminderivat gemäß Formel 1 enthält.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Triarylaminderivaten gemäß Formel 1 als Lochtransportschicht oder lumineszente Substanz in einer organischen elektrolumineszenten Vorrichtung sowie die Verwendung von Triarylaminderivaten gemäß Formel 1 als Lochtransportschicht in einer elektrofotografischen Anordnung.

Eine elektrofotografische Vorrichtung ist typischerweise folgendermaßen aufgebaut: Über einer elektrisch leitenden Metallschicht, die entweder auf einer flexiblen Unterlage aufgebracht sein oder aus einer Aluminiumtrommel bestehen kann, befindet sich eine Ladungserzeugungsschicht, die die Aufgabe hat, bei Belichtung positive Ladungsträger in die Ladungstransportschicht zu injizieren. Die Anordnung wird vor der bildmäßigen Belichtung elektrostatisch auf mehrere hundert Volt aufgeladen. Unter dem Einfluß der dadurch hervor-

gerufenen hohen Feldstärke – die Dicke der Ladungserzeugungs- und –transportschicht beträgt typischerweise 15-25 μm – wandern die injizierten positiven Ladungsträger (Elektronen-„Löcher“) zur negativ aufgeladenen Ladungstransportschicht und führen damit zur Entladung der Oberfläche in den von Licht getroffenen Bereichen. In den anschließenden Schritten eines elektrofotografischen Zyklus wird die bildmäßig geladene (bzw. entladene) Oberfläche getonet, der Toner gegebenenfalls auf ein zu bedruckendes Material übertragen, dort fixiert, und abschließend überschüssiger Toner und Restladung entfernt.

Eine elektrolumineszierende Vorrichtung besteht im Prinzip aus einer oder mehreren Ladungstransportschichten, welche zwischen zwei Elektroden, von denen mindestens eine transparent ist, angeordnet ist und eine organische Verbindung enthält. Dabei werden bei einer angelegten Spannung von der Metallelektrode (meist Ca, Mg oder Al, oft in Verbindung mit Silber) aufgrund geringer Austrittsarbeit Elektronen und von der Gegenelektrode Löcher in die organische Schicht injiziert, rekombinieren dort und bilden Singulett-Exzitonen. Diese gehen nach kurzer Zeit in den Grundzustand über und emittieren dabei Licht.

Eine zusätzliche Trennung von Elektronentransportschicht und Elektrolumineszenzschicht führt zu einer Erhöhung der Quantenausbeute. Gleichzeitig kann nun die Elektrolumineszenzschicht sehr dünn gewählt werden. Durch die Austauschbarkeit des fluoreszierenden Materials unabhängig von dessen Elektronentransportverhalten kann die Emissionswellenlänge gezielt im gesamten sichtbaren Spektralbereich eingestellt werden.

Ebenso ist eine Aufspaltung der Lochtransportschicht in zwei Teilschichten und mit unterschiedlicher Zusammensetzung möglich.

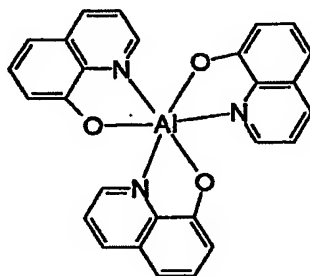
Erfindungsgemäß besteht die organische elektrolumineszente Vorrichtung aus einem Schichtverband, bestehend aus einer Kathode, einer Elektrolumineszenzschicht, welche eine organische Verbindung enthält, und einer Anode, wobei die organische Verbindung in der Loch-Transportschicht ein Triarylamin-Derivat der allgemeinen Formel 1 ist.

Ein bevorzugter Aufbau besteht aus folgenden Schichten:

Substrat – transparente Anode – Lochtransportschicht – Elektrolumineszenzschicht - Elektronentransportschicht – Kathode.

Die Kathode, welche aus Al, Mg, In, Ag oder Legierungen dieser Metalle bestehen kann, hat eine Dicke zwischen 100 und 5000 Å. Die transparente Anode kann aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) mit einer Dicke von 1000 – 3000 Å, einer Indium-Antimon-Zinn-Oxid-Beschichtung oder einer semitransparenten Goldschicht bestehen, welche sich auf einem Glassubstrat befindet.

Die elektrolumineszierende Schicht, die Tris(-8-hydroxychinolino)-aluminium gemäß Formel

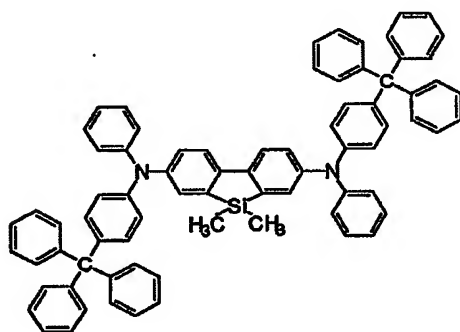


5

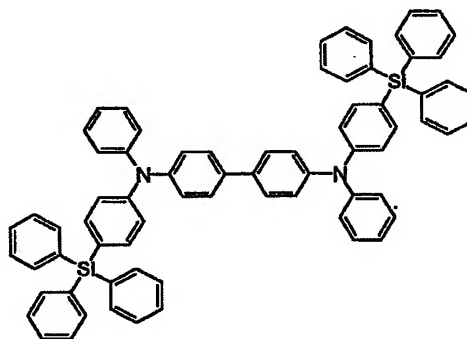
als üblichen lumineszierenden Stoff enthält, enthält gegebenenfalls weitere fluoreszierende Stoffe wie z. B. substituierte Triphenylbutadiene und/oder 1,3,4-Oxadiazol-Derivate, Distyrylarylen-Derivate, Chinacridone, Salizyliden-Zn-Komplexe, Zink-Chelat-Komplexe, mit DCM dotierte Aluminium-Chelat-Komplexe, Squarin-Derivate, 9,10-Bisstyrylanthracen-Derivate oder Europium-Komplexe. Sie kann jedoch auch ausschließlich erfindungsgemäße lumineszierende Verbindungen enthalten oder Gemische davon mit bekannten lumineszierenden Stoffen.

Typische Beispiele für Triarylammin-Derivate nach der allgemeinen Formel 1 sind:

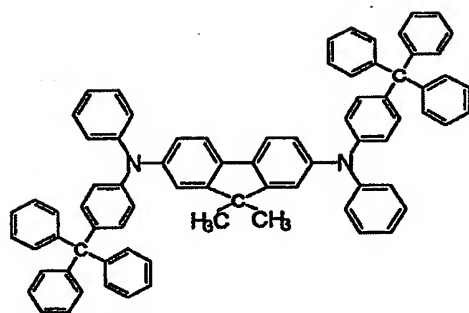
Typische Beispiele für Triarylammin-Derivate nach der allgemeinen Formel 1 sind:



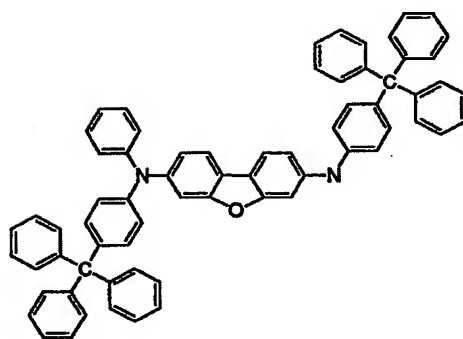
6



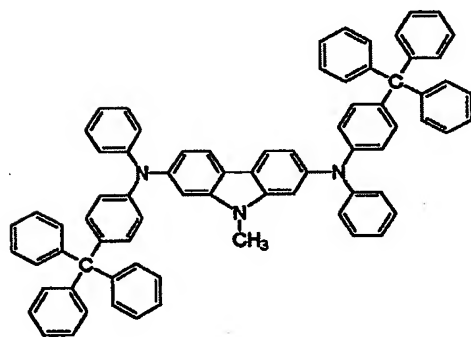
7



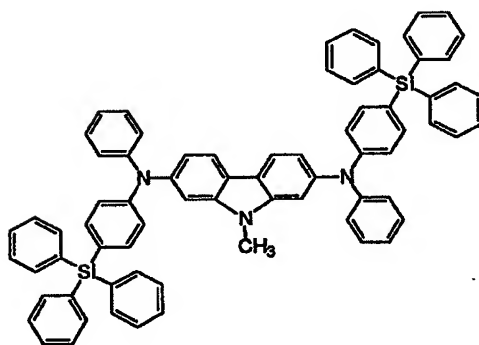
8



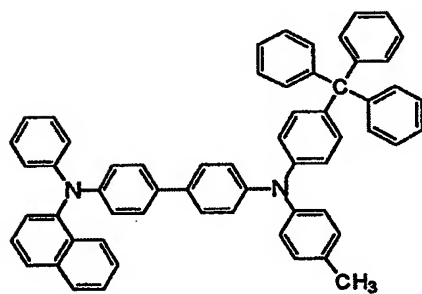
9



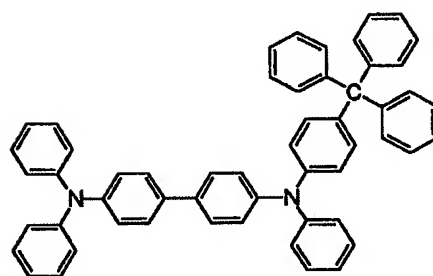
10



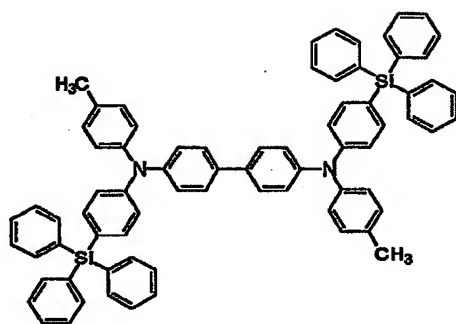
11



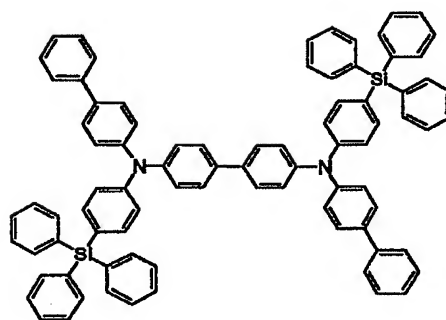
12



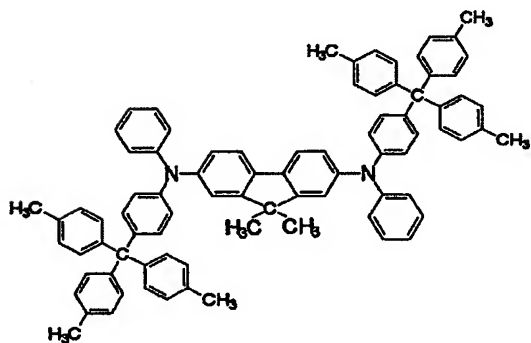
13



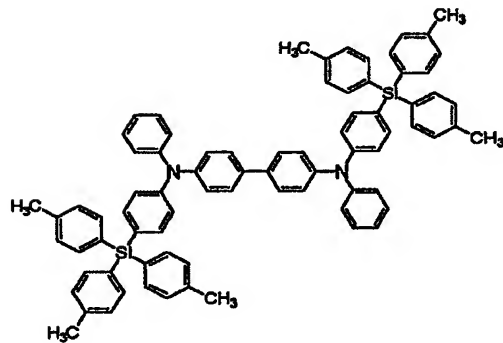
14



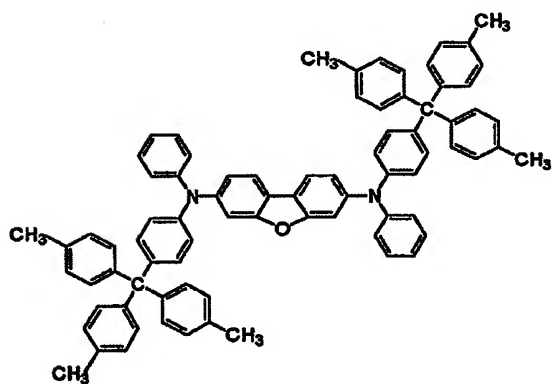
15



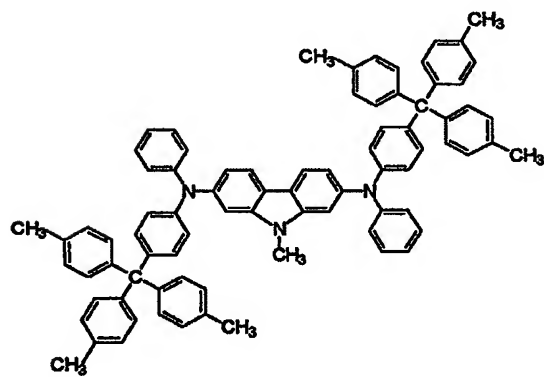
16



17

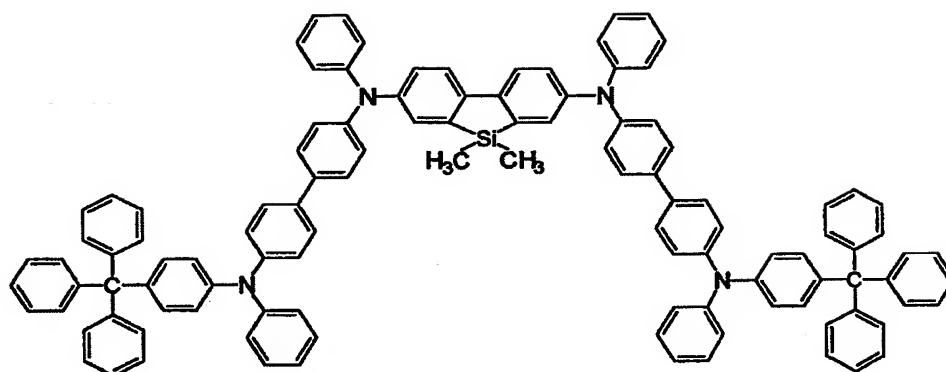


18

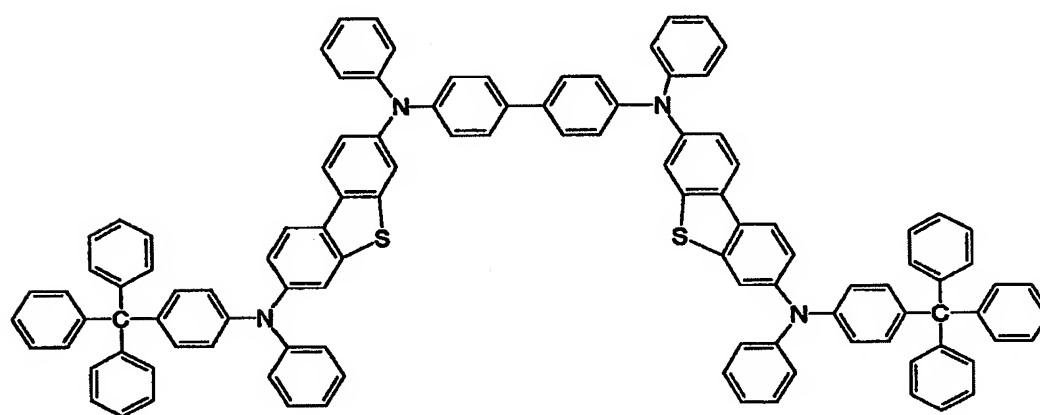


19

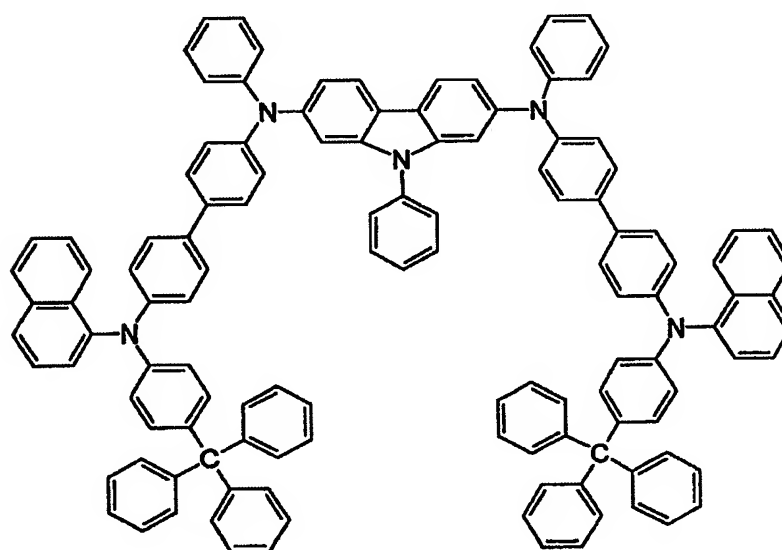
11



20

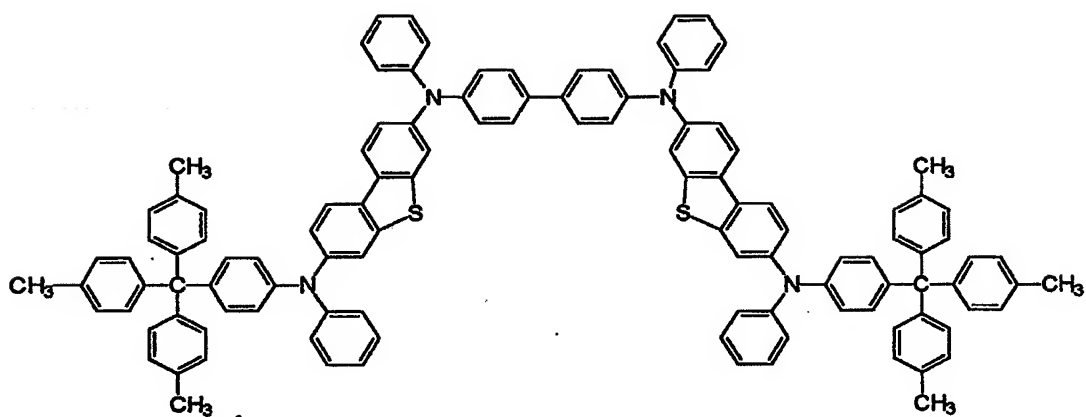


21

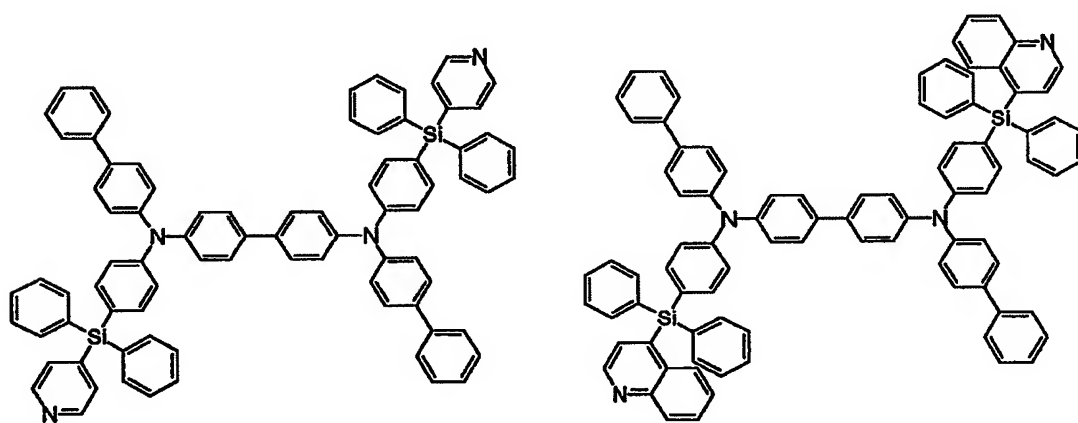


23

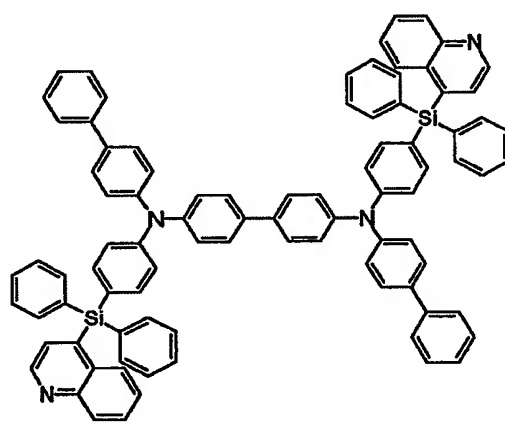
12



24



25



26

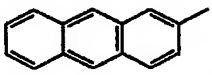
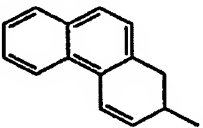
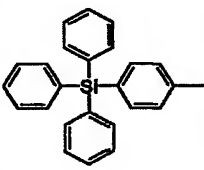
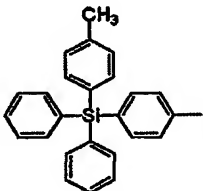
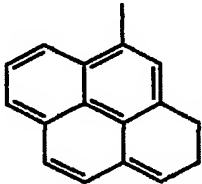
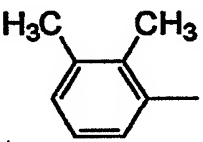
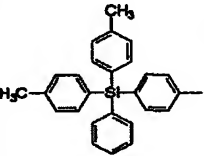
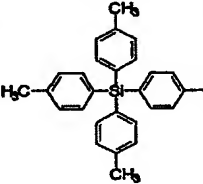
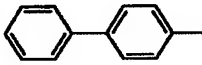
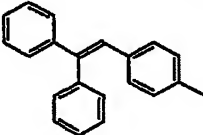
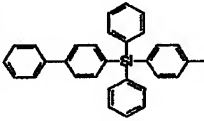
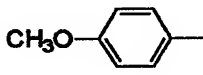
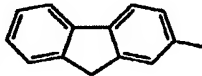
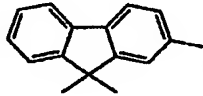
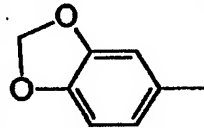
In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind bevorzugte Ausführungsformen für die Struktureinheiten Ar und die Reste R^x (R¹ bis R⁴) gemäß Formel 1 angegeben.

Tabelle 1: Ar

	001		002		003		004
	005		006		007		008
	009		010		011		012
	013		014				

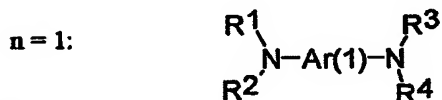
Tabelle 2: R^x

	100		101		116		117
	102		103		118		119
	104		105		120		121
	106		107		122		123

	108		109		124		125
	110		111		126		127
	112		113		128		129
	114		115		130		

- 5 Auf Basis der vorstehend angegebenen Tabellen für Ar und Rⁿ geben die folgenden Tabellen 3, 4 und 5 die Zusammensetzung bevorzugter konkreter Beispielverbindungen gemäß der allgemeinen Formel 1 für unterschiedliche Werte n wieder.

Tabelle 3:

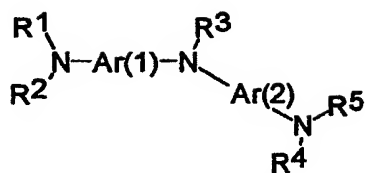


20

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	R ⁴
100	118	001	100	118
100	119		100	119
100	120		100	120
100	121		100	121
100	122		100	122
100	123		100	123
100	124		100	124
100	125		100	125
100	126		100	126
100	127		100	127
100	128		100	128
101	120		100	100
101	121		101	121
101	122		101	122
101	123		101	123
101	124		101	124
101	125		101	125
101	126		101	126
101	127		101	127
101	128		101	128
102	123		102	123
102	124		102	124
103	120		103	120
105	120		105	120
107	121		107	121
110	119		110	119
111	124		111	124
111	128		111	128
112	118		112	118
112	119		112	119
112	120		112	120
112	121		112	121
112	122		112	122
112	123		112	123
112	124		112	124
112	125		112	125
112	126		112	126
112	127		112	127
112	128		112	128
113	124		113	124
115	124		115	124
124	124		124	124
129	127		129	127
129	128		129	128
100	120	002	100	120
100	124		100	124
100	128		100	128
102	124		102	124

5 **Tabelle 4:**

n = 2:

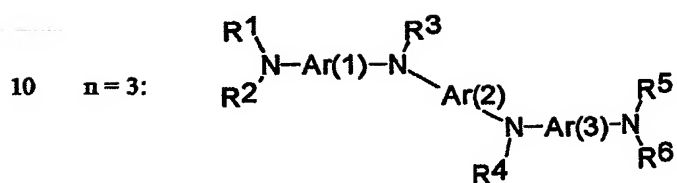


10

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	Ar(2)	R ⁴	R ⁵
100	124	001	100	001	124	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	124	001	100	003	124	100
100	117		100		117	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
101	117		101		117	101
102	117		100		117	102
103	117		100		117	103
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	124	001	100	005	124	100
100	117		100		117	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
101	117		101		117	101
102	117		100		117	102
103	117		100		117	103
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	124	001	100	006	124	100
100	117		100		117	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
101	117		101		117	101
102	117		100		117	102
103	117		100		117	103
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	117	003	100	003	117	100
101	124		100		124	101
104	124		100		124	104
100	121	007	100	007	121	100
100	124		100		124	100
103	118		100		118	103
101	121	001	100	007	121	101

5

Tabelle 5:



15

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	Ar(2)	R ⁴	Ar(3)	R ⁵	R ⁶
100	124	001	100	001	100	001	124	100
104	124		100		100		124	104
105	124		100		100		124	105
100	117	001	100	003	100	001	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	003	100	001	100	003	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	001	100	005	100	001	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	005	100	001	100	005	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	005	100	006	100	005	117	100
100	124		100		100		124	100
104	117		100		100		117	104
112	117		100		100		117	112
100	117	006	100	005	100	006	117	100
100	124		100		100		124	100
104	117		100		100		117	104
112	117		100		100		117	112
100	117	001	100	013	100	001	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	001	100	014	100	001	117	100

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	Ar(2)	R ⁴	Ar(3)	R ⁵	R ⁶
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	001	100	007	100	001	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120	007	100	001	100	007	120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104

5

Die neuen Verbindungen werden nach an sich bekannten Verfahren synthetisiert, z. B. nach der Ullmann-Synthese oder durch edelmetallkatalytische Umsetzungen, ausgehend von geeigneten primären und sekundären Aminen und (entsprechend den Formeln 2 bzw. 3) Dihalogen-biphenylen, Dihalogen-dibenzofuranen, Dihalogen-dibenzothiophenen, Dihalogen-carbazolen bzw. Dihalogen-dibenzosilolen, oder ausgehend von geeigneten tertiären Halogen-biphenyl-4-yl-aminen und (entsprechend den Formeln 2 bzw. 3) heteroanalogen Benzidinderivaten.

15

Unter Ullmann-Synthese wird eine Kondensationsreaktion verstanden, bei der Arylhalogenide, vorzugsweise Aryljodide bei Temperaturen von 100-300 °C unter katalytischer Verwendung von Cu oder Cu-Bronze mit geeigneten Substraten zu C- oder N-Arylierungsprodukten reagieren, wobei auch funktionell substituierte Arylhalogenide bei entsprechendem selektiven Schutz empfindlicher Gruppen umgesetzt werden können.

20

Bei Einsatz von zwei aufeinanderfolgenden Loch-Transportschichten enthält mindestens eine Schicht Triarylamin-Derivate gemäß Formel 1, vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen 6 – 24.

Bei Einsatz einer zusätzlichen Elektronen-Transportschicht enthält diese bekannte Elektronentransportmaterialien, wie z. B. Bis(-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole, Triazole oder Dithiolen-Derivate.

25

Der Einsatz von Loch-Transportmaterialien gemäß Formeln 6 – 24 führt zu einer hohen Dunkelleitfähigkeit der Schichten und damit zu einer niedrigen Ansteuerspannung von weniger als 6 Volt, was eine Verringerung der thermischen Belastung der Vorrichtung zur

- 5 Folge hat. Gleichzeitig weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Loch-Transportmaterialien eine hohe Glasübergangstemperatur von mehr als 150°C bis zu 250 °C und damit eine sehr geringe Neigung auf, in der Schicht zu rekristallisieren. Auf Grund dessen sowie auf Grund der chemischen Struktur dieser relativ großen Moleküle sind aus diesen Stoffen hergestellte Schichten mit und ohne Bindemittelanteil sehr stabil, was die Anwendung der verbreiteten
10 Technik des „spin coating“ ermöglicht.

- Aufgedampfte Schichten sind frei von strukturellen Fehlstellen und haben eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich. Die genannten Eigenschaften ermöglichen die Herstellung neuer organischer elektrolumineszenter Vorrichtungen mit hoher Lichtausbeute ($> 10\,000\text{ cd/m}^2$) bei gleichzeitig deutlich verbesserter Langzeitstabilität ($> 10\,000\text{ Std.}$). Der
15 Arbeitsbereich dieser Vorrichtungen liegt im Temperaturbereich 100 bis 200 °C, vorzugsweise 120-200 °C, insbesondere 120 bis 150 °C.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung, sollen diese jedoch in keiner Weise einschränken:

Beispiel 1:

- 20 *Herstellung von N,N'-Bis-(4'-(N-triphenylmethyl)-phenyl)-N-naphth-1-yl-amino)-biphenyl)-N,N'-bisphenyl-2,7-amino-9-phenylcarbazol (Formel 23)*

Eine Glasapparatur, bestehend aus einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Magnetrührer, Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehen ist, wird 2 Std. bei 120°C ausgeheizt, um das an den Glaswänden gebundene Wasser zu entfernen.

- 25 Die Apparatur wird unter Stickstoff mit 160 ml über Na getrocknetem und mit N₂ gespültem o-Xylol beschickt. Unter Rühren werden 6,3 mg Palladiumacetat und 5,2 ml einer 1%igen Lösung von Tri-tert.-butylphosphin in trockenem o-Xylol zugegeben, wobei sich der Katalysatorkomplex bildet.

- Zu der entstandenen klaren gelben Lösung werden 12,9 g Natrium-tert.-butylat, 23,8 g 2,7-Dianilino-N-phenylcarbazol und 69,1 g N-Triphenylmethyl-phenyl-N-naphth-1-yl-(4-brombiphenyl)-amin geben.
30

- Unter weiterem Aufrechterhalten einer Stickstoffatmosphäre und unter Rühren wird der Kolbeninhalt im Ölbad auf 120°C erwärmt. Nach ca. 30 min beginnt die Ausscheidung von NaBr. Der Ansatz wird 3 Stunden bei 120°C reagieren gelassen. Danach wird der Kolbeninhalt mit
35 Toluol auf das Doppelte seines Volumens verdünnt und dann unter Rühren in die zehnfache Menge Methanol eingegossen. Dabei fällt das Rohprodukt aus und kann abfiltriert werden.

- Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Dodekan umgefällt und danach nochmals aus DMF umkristallisiert. Abschließend wird das Produkt im Höchstvakuum ($< 10^{-5}$ Torr) sublimiert. Man erhält ca. 30 g reines N,N'-Bis-(4'-(N-triphenylmethyl)-phenyl)-N-naphth-1-yl-amino)-biphenyl)-N,N'-bisphenyl-2,7-amino-N-phenylcarbazol. Es wurde ein T_g-Wert von
40 190°C gemessen

5 **Beispiel 2: Herstellung von N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(4-triphenyl-methyl-phenyl)-amino-9-methyl-carbazol (Formel 10)**

In einer Apparatur, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, werden 20,35 g 2,7-Dianilino-9-methylcarbazol und 49,4 g 4-Bromphenyl-tri-(4-methylphenyl)-methan unter Verwendung von 12,9 g Natrium-tert.-butylat als wasserentziehende Base, 12,6 mg Palladiumacetat und 10,4 ml einer 1%igen Lösung von Tri-tert.-butylphosphin als Katalysator nach der dort angegebenen Verfahrensweise umgesetzt.

Isolierung, Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgt ebenfalls analog Beispiel 1. Man erhält ca. 17 g reines N,N'-Diphenylamino-N,N'-bis-(4-(tri-4-methylphenyl)-methyl)-phenylamino-9-methyl-carbazol. Der mit einer DSC-Meßeinrichtung ermittelte T_g-Wert liegt bei 159°C

15 **Beispiel 3**

Herstellung von N,N'-Di-(triphenylsilyl-phenyl)-N,N'-diphenyl-benzidin (Formel 7)

In einer Apparatur, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, werden 14,2 g N,N'-Diphenylbenzidin und 34,9 g 4-Bromphenyl-triphenyl-silan unter Verwendung von 12,9 g Natrium-tert.-butylat als wasserentziehende Base, 12,6 mg Palladiumacetat und 10,4 ml einer 1%igen Lösung von Tri-tert.-butylphosphin als Katalysator nach der dort angegebenen Verfahrensweise umgesetzt.

Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Xylol unter Zusatz von 5% Kieselgel und in zweiter Stufe durch Umkristallisation aus DMF. Man erhält 16,5 g reines N,N'-Di-(triphenylsilyl-phenyl)-N,N'-diphenyl-benzidin, dessen Glasübergangstemperatur, gemessen mittels DSC, 164°C beträgt.

25 **Beispiel 4 Herstellung von N-4-Methylphenyl-N-(triphenylmethyl-phenyl)-N'-phenyl-N'-naphth-1-yl-p,p'-benzidin (Formel 12)**

In der in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Apparatur werden 18,9 g Brombiphenyl-phenyl-naphthyl-amin mit 17,9 g Trityl-methyl-diphenylamin unter Verwendung von 12,9 g Natrium-tert.-butylat als wasserentziehende Base, 12,6 mg Palladiumacetat und 10,4 ml einer 1%igen Lösung von Tri-tert.-butylphosphin als Katalysator in analoger Verfahrensweise umgesetzt.

Die Reinigung erfolgt analog Beispiel 1, wobei in erster Stufe ein Lösungsmittelgemisch aus Dodekan/Xylol 4:1 und in zweiter Stufe ein Gemisch DMF/n-Butanol 1:1 verwendet wird. Man erhält 20 g N-4-Methylphenyl-N-(triphenylmethyl-phenyl)-N'-phenyl-N'-naphth-1-yl-p,p'-benzidin. Die Glasübergangstemperatur dieser Verbindung beträgt 151°C.

35 **Beispiel 5 Herstellung von N,N'-Bis-(-7-(N-(4-triphenylmethyl-phenyl)-N-phenyl-amino)-dibenzothiophen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (Formel 21)**

40 In der oben beschriebenen Apparatur werden 36,1 g N,N'-Bis-(-7-brom-dibenzothiophen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin mit 34,6 g N-Tritylphenyl-N-phenyl-amin umgesetzt. Als Katalysa-

- 5 tor werden die in Beispiel 1 angegebenen Verbindungen in den dort angegebenen Mengen eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 7 Stunden wird das Produkt mit Methanol ausgefällt.

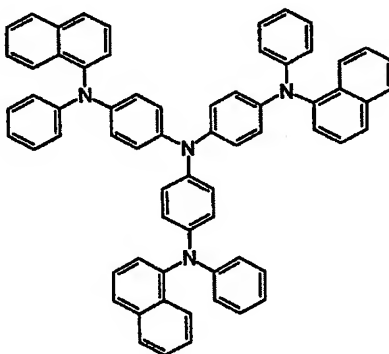
Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Xylol sowie durch dreimaliges Umkristallisieren aus DMF gereinigt.

- 10 Man erhält 22 g N,N'-Bis-(7-(N-(4-triphenylmethyl-phenyl)-N-phenyl-amino)-dibenzothiophen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin mit einem Glaspunkt von 186°C.

Beispiel 6

Elektrolumineszente Anordnung

- 15 Auf einem Glassubstrat, das mit einer Indium-Zinnoxid-Elektrode (ITO) beschichtet ist, wird im Ultrahochvakuum (10^{-8} hPa) eine Beschichtung aufgebracht. Sie besteht aus einer 55 nm dicken Lochtransportschicht, bestehend aus der bekannten Starburst-Verbindung 25,



25

- 20 einer 5 nm dicken Emissionsschicht aus N,N'-Bis-(4'-(N-triphenylmethyl)-phenyl)-N-naphth-1-yl-amino)-biphenyl)-N,N'-bisphenyl-2,7-amino-N-phenylcarbazol, wie es gemäß Beispiel 1 erhalten wird, einer 30 nm dicken Elektronentransportschicht des Chelatkomplexes AlQ_3 . Die Schichten werden bei Wachstumsraten von etwa 0,1 nm/s abgeschieden. Anschließend wird eine 90 nm dicke Aluminiumkathode aufgebracht.

- 25 Zur Bestimmung der Elektrolumineszenz-Kennlinie wird zwischen der ITO-Elektrode und der Aluminiumelektrode eine Spannung angelegt. Die Leistung des emittierten Lichtes wird mit einer großflächigen Si-Photodiode gemessen, die direkt unterhalb des Glasträgers angebracht ist.

Folgende Ergebnisse werden erreicht:

- | | |
|---|-------------------------|
| 30 Turn-on-Voltage (1 cd/m ²) | 2,8 Volt |
| max. Luminance (15 V) | 31200 cd/m ² |
| Photometric Efficiency (100 cd/m ²) | 2,40 cd/A |
| Lum. Efficiency (100 cd/m ²) | 1,20 cd/W |
| ext. Quantum Efficiency | 0,52 % |

5

Beispiel 7:***Elektrolumineszente Anordnung***

Es wird die gleiche Schichtanordnung hergestellt wie in Beispiel 6, jedoch wird in der Emissionsschicht das N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(4-triphenyl-methyl-phenyl)-amino-9-methyl-carbazol gemäß Beispiel 2 verwendet.

10

Folgende Ergebnisse werden erreicht:

	Turn-on-Voltage (1 cd /m ²)	2,9 Volt
	max. Luminance (15 V)	24100 cd/m ²
15	Photometric Efficiency (100 cd/m ²)	2,15 cd/A
	Lum. Efficiency (100 cd/m ²)	1,28 cd/W
	ext. Quantum Efficiency	0,39 %

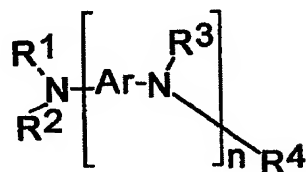
20

Die vorstehend angeführten Beispiele zeigen, dass auf erfindungsgemäße Weise hergestellte Substanzen Glasktemperaturen über 150°C aufweisen. Darüberhinaus war die zu beobachtende Tendenz dieser Substanzen, in den unter ihrer Verwendung hergestellten amorphen Schichten zu rekristallisieren, extrem gering.

5

Patentansprüche

1. Triarylamin-Derivate der allgemeinen Formel 1



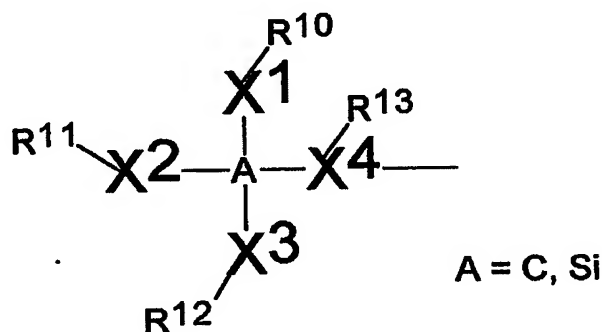
10

1

worin n eine ganze Zahl von 1 – 10 ist; R¹, R², R³ und R⁴, die gleich oder verschieden sind, sind Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Triarylmethyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl, wobei wenigstens einer der Reste R¹ bis R⁴ Triaryl-

15

methyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl der Formel 4 ist



4

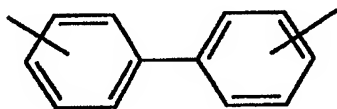
worin die aromatischen oder heteroaromatischen Einheiten X¹ bis X⁴, die gleich oder verschieden sind, Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Pyrenyl, Pyridyl oder Chinolyl sind und worin R¹⁰, R¹¹, R¹² und R¹³ die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H, C₁ bis C₆-Alkyl, Cycloalkyl, C₂ bis C₄-Alkenyl, C₁ bis C₄-Alkoxy, C₁ bis C₄-Dialkylamino, Diarylamino, Halogen, Hydroxy, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl haben,

20

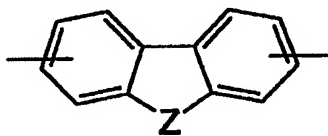
und worin R¹ bis R⁴ in der Bedeutung Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl durch einen oder mehrere Substituenten C₁ bis C₃-Alkyl, C₁ bis C₂-Alkoxy oder Halogen substituiert sein können;

25

Ar ist eine Struktur der Formel 2 oder 3



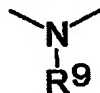
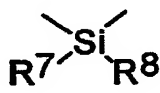
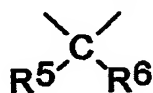
2



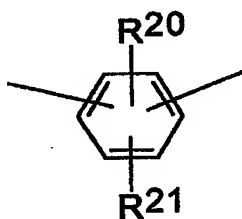
3

wobei bei n>1 die Struktur Ar gleich oder verschieden sein kann und

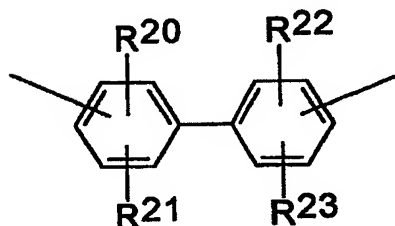
- 5 worin Z in Formel 3 aus folgenden Strukturen ausgewählt ist



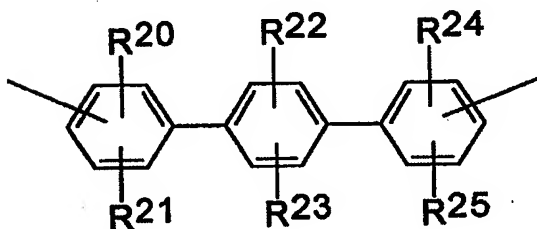
- 10 worin R⁵ bis R⁹, die gleich oder verschieden sind, H oder C₁ bis C₁₅-Alkyl sind, oder R₅ und R₆ oder R₇ und R₈ bilden zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen alicyclischen oder heterocyclischen Ring und bilden somit zusammen mit dem Fünfring, an den sie gebunden sind, ein Spiro-Ringsystem, wobei O, N oder S die heterocyclischen Elemente sein können; oder Ar ist eine Struktur der Formel 29, 30, 31 oder 32



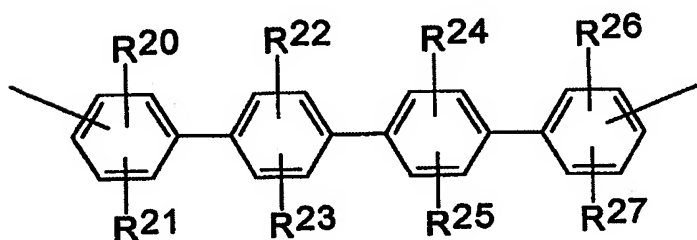
29



30



31



32

15

und worin R²⁰ bis R²⁷, die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H, Phenyl, C₁ bis C₅-Alkyl oder C₁ bis C₃-Alkoxy haben und Ar mit den jeweils benachbarten Stickstoffatomen in beliebiger freier Substitutionsposition verbunden ist,

5 mit der Maßgabe, dass wenn $n = 1$ oder 2 und Ar Biphenylen oder eine der Gruppen gemäß Formeln 29 bis 32 ist, wenigstens einer der Reste R^1 bis R^4 ein Triarysilyl-arylrest oder eine substituierte Triarylmethyl-aryl-Einheit gemäß obiger Formel 4 ist, wobei R^{10} bis R^{12} die oben genannte Bedeutung haben.

2. Triarylamin-Derivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formeln 1 n eine ganze Zahl von $1 - 4$, vorzugsweise 1 oder 2 ist.

3. Triarylamin-Derivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^1 bis R^4 der allgemeinen Formel 1 die Bedeutung Phenyl, Biphenylyl, Methylphenyl, Naphthyl, Fluorenyl, Triarylmethyl-aryl oder Triarysilyl-aryl haben.

4. Triarylamin-Derivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^5 bis R^9 , gleich oder verschieden, die Bedeutung Methyl oder Phenyl haben.

5. Triarylamin-Derivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^5 und R^6 zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Spiroalkan-Ring bilden.

6. Triarylamin-Derivate gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Reste R^{20} bis R^{27} , gleich oder verschieden, H, Methyl oder Phenyl darstellen.

7. Organische elektrolumineszente Vorrichtung mit wenigstens einer Lochtransportschicht und einer lumineszenten Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Lochtransportschicht ein Triarylaminderivat gemäß Anspruch 1 enthält.

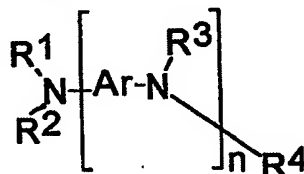
8. Organische elektrolumineszente Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszente Schicht ein Triarylaminderivat gemäß Anspruch 1 enthält.

9. Verwendung von Triarylamin-Derivaten gemäß Anspruch 1 als Lochtransportsubstanz oder lumineszente Substanz in einer organischen elektrolumineszenten Vorrichtung.

10. Verwendung von Triarylamin-Derivaten gemäß Anspruch 1 als Lochtransportsubstanz in einer elektrofotografischen Anordnung.

30

11. Triarylamin-Derivate nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



1

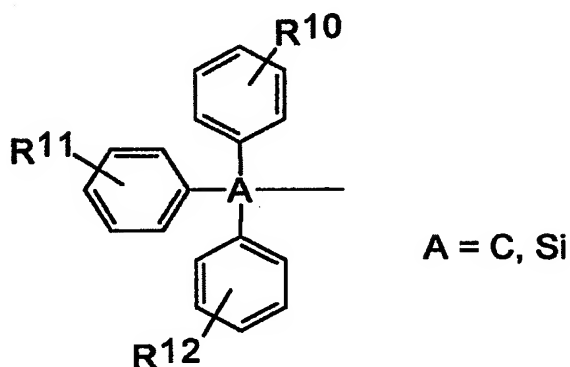
worin

35 n eine ganze Zahl von $1 - 10$ ist;

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , die gleich oder verschieden sind, sind

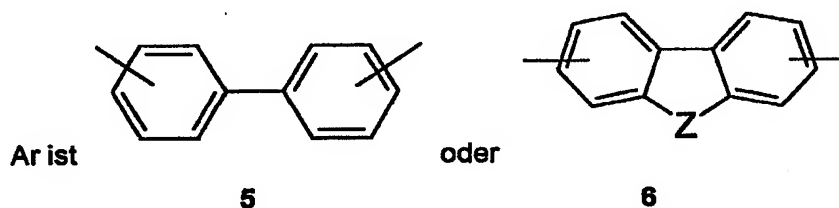
Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Triphenylmethyl oder Triphenylsilyl,

- 5 wobei wenigstens einer der Reste R^1 bis R^4 Triphenylmethyl oder Triphenylsilyl der Formel 4 ist



4

- 10 worin R^{10} , R^{11} und R^{12} , die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H, $C_1 \dots C_6$ -Alkyl, Cycloalkyl, C_2 bis C_4 -Alkenyl, C_1 bis C_4 -Alkoxy oder Halogen haben, und worin R^1 bis R^4 durch einen oder mehrere Substituenten substituiert sein können;



- 15 worin Z aus folgenden Strukturen ausgewählt ist



- 20 worin R^5 bis R^9 , die gleich oder verschieden sind, H oder C_1 bis C_5 -Alkyl sind, mit der Maßgabe, dass wenn $n = 1$ und Ar Biphenyl ist, wenigstens einer der Reste $R^1 \dots R^9$ ein Triphenylsilylrest gemäß obiger Formel 1 ist, wobei R^{10} bis R^{12} die oben genannte Bedeutung haben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/04758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C211/54 C07C211/61 H05B33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 56091 A (KANITZ ANDREAS ;NUYKEN OSKAR (DE); SIEMENS AG (DE); MIELKE GEORG F) 2 August 2001 (2001-08-02) Seite 8, Verbindung TritTPD, Seite 19, Zeile 3 - Seite 20, Zeile 16 claims 1,2,7	1-3,6-11
A	US 6 251 531 B1 (ENOKIDA TOSHIO ET AL) 26 June 2001 (2001-06-26) Tabelle 1, Eintrag (26) claim 1	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2003

Date of mailing of the international search report

03/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleiderntigg, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/04758

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0156091	A	02-08-2001	WO 0156091 A2	02-08-2001
US 6251531	B1	26-06-2001	DE 69625018 D1	09-01-2003
			DE 69625018 T2	10-04-2003
			EP 1146034 A1	17-10-2001
			EP 0765106 A2	26-03-1997
			JP 3340687 B2	05-11-2002
			JP 11265788 A	28-09-1999
			JP 2924809 B2	26-07-1999
			JP 10072579 A	17-03-1998
			JP 2924810 B2	26-07-1999
			JP 10072580 A	17-03-1998
			JP 10072581 A	17-03-1998
			KR 204220 B1	15-06-1999
			US 5759444 A	02-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04758

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C211/54 C07C211/61 H05B33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C H05B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 56091 A (KANITZ ANDREAS ;NUYKEN OSKAR (DE); SIEMENS AG (DE); MIELKE GEORG F) 2. August 2001 (2001-08-02) Seite 8, Verbindung TritTPD, Seite 19, Zeile 3 - Seite 20, Zeile 16 Ansprüche 1,2,7	1-3,6-11
A	US 6 251 531 B1 (ENOKIDA TOSHIO ET AL) 26. Juni 2001 (2001-06-26) Tabelle 1, Eintrag (26) Anspruch 1	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, 0

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04758

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0156091	A	02-08-2001	WO	0156091 A2	02-08-2001
US 6251531	B1	26-06-2001	DE	69625018 D1	09-01-2003
			DE	69625018 T2	10-04-2003
			EP	1146034 A1	17-10-2001
			EP	0765106 A2	26-03-1997
			JP	3340687 B2	05-11-2002
			JP	11265788 A	28-09-1999
			JP	2924809 B2	26-07-1999
			JP	10072579 A	17-03-1998
			JP	2924810 B2	26-07-1999
			JP	10072580 A	17-03-1998
			JP	10072581 A	17-03-1998
			KR	204220 B1	15-06-1999
			US	5759444 A	02-06-1998